

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

**2 476 663**

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 81 03765**

(54) Pellicules thermorétrécissables de polyimides et leur procédé de production.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). C 08 L 79/08; B 29 D 7/02, 7/24; H 01 B 3/30.

(22) Date de dépôt..... 25 février 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Japon, 25 février 1980, n° 23020/80.*

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 35 du 28-8-1981.

(71) Déposant : Société dite : NITTO ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD, résidant au Japon.

(72) Invention de : Takashi Ishizuka, Yasuhiro Moriyama et Masao Nakamura.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Beau de Loménie,  
55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

La présente invention concerne des pellicules thermo-rétrécissables de polyimides et un procédé pour leur production.

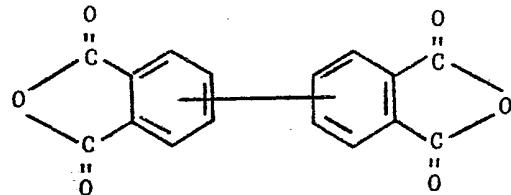
On a utilisé jusqu'à présent comme matériaux électriquement isolants pour le revêtement de fils électriques ou l'épaisseur de câbles, etc. des rubans électriquement isolants obtenus par application d'un adhésif sur une face d'une pellicule plastique et découpage de celle-ci à une largeur convenable.

10 Récemment, on avait encore besoin d'améliorer divers types de propriétés telles que la résistance thermique des matériaux électriquement isolants. Cependant, cette exigence ne peut pas être souvent satisfaite avec les rubans électriquement isolants décrits ci-dessus.

15 Donc, pour satisfaire cette exigence, on a utilisé des matériaux électriquement isolants comprenant une pellicule de polyimide sur laquelle est appliqué un adhésif de résine de silicone ou qui est munie d'une couche mince d'un copolymère tétrafluoro-éthylène-hexafluoropropylène (dénommé ci-après FEP). Ces matériaux électriquement isolants comprenant une pellicule de polyamide comme principal composant ont amélioré la résistance à la chaleur par rapport aux rubans électriquement isolants décrits ci-dessus. Cependant, comme l'adhésif de résine de silicone ou le FEP possède une résistance thermique inférieure à celle de la résine de polyimide, l'utilisation de ces matériaux est limitée à des températures inférieures à leur température limite de résistance thermique. En 20 conséquence, ils ne sont pas satisfaisants, déjà, parce que l'on ne peut pas utiliser l'excellente résistance thermique de la résine de polyimide elle-même.

25 L'invention concerne des pellicules thermorétrécissables de polyimides présentant à un degré suffisant l'excellente résistance thermique propre de la résine de polyimide et ayant une excellente propriété d'adhérence sur les objets à enduire.

30 Plus particulièrement, l'invention concerne une pellicule thermorétrécissable de polyimide comprenant une pellicule de polyimide préparée par conversion en polyimide d'au moins environ 35 50% en poids du polyamide-acide obtenu par réaction d'un dianhydride d'acide diphényle-tétracarboxylique (ci-après dénommé BPDA) représenté par la formule générale



5 avec une diamine aromatique, et étirée dans au moins une direction pour donner la propriété de thermorétrécissement.

Des exemples de dianhydrides d'acides diphényle-tétracarboxyliques ou BPDA que l'on peut utiliser pour obtenir les pellicules thermorétrécissables de polyimides de l'invention comprennent le 3,4,3',4'-BPDA, le 2,3,3',4'-BPDA et le 2,3,2',3'-BPDA, etc. Parmi ceux-ci, on préfère en particulier le 3,4,3',4'-BPDA.

10 Des exemples de diamines aromatiques que l'on peut faire réagir avec le BPDA décrit ci-dessus comprennent la m-phénylénediamine, la p-phénylénediamine, le 4,4'-diaminodiphénylméthane, le 15 4,4'-diaminodiphényléther, le 4,4'-diaminodiphénylpropane, le 4,4'-diaminodiphénylsulfure, la 4,4'-diaminodiphénylsulfone, la 3,3'-diaminodiphénylsulfone, le 1,5-diaminonaphtalène, le 2,6-diaminonaphtalène et le 3,4'-diaminobenzanilide, etc. Parmi celles-ci, on préfère en particulier le 4,4'-diaminodiphényléther.

20 On peut utiliser ces BPDA et ces diamines aromatiques seuls ou bien en mélange de deux ou plusieurs dans chaque classe de réactifs.

25 On prépare les pellicules thermorétrécissables de polyimides selon l'invention en faisant réagir le BPDA décrit ci-dessus avec une diamine aromatique pour obtenir un polyamide acide, en transformant au moins environ 50% en poids, probablement environ 60 à 90% en poids, du polyamide acide résultant en la forme imide pour obtenir une pellicule de polyimide, en étirant la pellicule résultante dans au moins une direction dans un rapport d'étirage 30 d'environ 1,05 à 5 pour produire la propriété de thermorétrécissement.

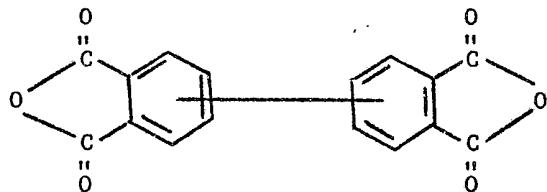
Le taux de conversion en imide dans la pellicule de polyimide décrite ci-dessus (rapport des motifs polyimide à la somme des motifs polyamide-acide et des motifs polyimide) est

d'environ 50% en poids ou plus. On peut obtenir le taux de conversion en imide en calculant dans le spectre d'absorption infrarouge le rapport de l'absorption à  $1770\text{ cm}^{-1}$ , due au groupe imide, à l'absorption à  $1720\text{ cm}^{-1}$ , due au groupe amide acide (ce procédé est dénommé ci-après analyse en infrarouge).

Selon l'invention, l'on étire la pellicule de polyimide ayant cette composition dans au moins une direction pour produire une propriété de thermorétrécissement dans la pellicule. Le taux d'étirage, qui peut varier selon la direction d'étirage ou le nombre d'axes d'étirage, est compris entre environ 1,05 et 5.

Dans la production d'une telle pellicule thermorétrécisable de polyimide, l'invention comprend la production d'une pellicule par moulage par coulée d'une solution de polyamide-acide ayant une viscosité intrinsèque d'environ 0,5 ou plus, obtenue par réaction d'un dianhydride d'acide diphényle-tétracarboxylique représenté par la formule générale

20



avec une diamine aromatique dans un solvant polaire organique, séchage de la pellicule jusqu'à ce que la teneur en matière volatile soit d'environ 10% en poids ou moins pour donner une pellicule de polyimide dans laquelle au moins environ 50% en poids du polyamide-acide sont transformés en polyimide, et ensuite étirage de la pellicule de polyimide dans au moins une direction à un taux d'étirage d'environ 1,05 à 5 pour produire la propriété de thermorétrécissement.

Selon l'invention, on fait d'abord réagir le BPDA et la diamine aromatique décrite ci-dessus dans un solvant polaire organique tel que les N,N-dialkylcarboxylamides, par exemple N,N-diméthylformamide, N,N-diéthylformamide, N,N-diméthylacétamide, N,N-diéthylacétamide ou N,N-diméthylméthoxyacétamide, etc., le

diméthylsulfoxyde, la N-méthyl-2-pyrrolidone, la diméthylsulfone ou l'hexaméthylphosphorotriamide, etc.

On peut faire varier la concentration en BPDA et en diamine aromatique dans le solvant polaire organique pendant la réaction selon divers facteurs et la concentration est généralement d'environ 5 à 30% en poids et de préférence de 10 à 25% en poids.

En outre, la température de réaction est généralement d'environ 80°C ou moins et de préférence de 5 à 50°C et la durée de réaction est généralement d'environ 1 à 10 h.

De plus, selon l'invention, on peut utiliser le BPDA, la diamine aromatique et le solvant polaire organique, respectivement, seuls ou en mélange de deux ou plusieurs d'entre eux, respectivement. En outre, on peut utiliser conjointement avec le solvant organique polaire des solvants comprenant des hydrocarbures aromatiques tels que benzène, toluène ou xylène, etc., des éthers tels que dioxane, etc., des cétones telles que méthyléthylcétone, etc., des alcools tels que méthanol ou éthanol, etc. ou des phénols tels que phénol ou crésol, etc.

Lorsque le BPDA réagit avec la diamine aromatique dans le solvant organique polaire, il se forme le polyamide-acide et la viscosité de la solution augmente à mesure que la réaction se déroule. Selon l'invention, on obtient une solution de polyamide-acide ayant une viscosité intrinsèque d'environ 0,5 ou plus. Si la viscosité intrinsèque de la solution de polyamide-acide est inférieure à environ 0,5, on obtient des pellicules de polyimides de faible résistance mécanique dans l'étape ultérieure de production de la pellicule en utilisant la solution de polyamide-acide décrite ci-dessus. Comme ces pellicules sont facilement rompues par étirage, il est difficile d'obtenir avec elles des pellicules de polyimides thermorétrécissables.

La viscosité intrinsèque de la solution de polyamide-acide utilisée selon l'invention est la valeur calculée à partir de la formule suivante

$$35 \quad \text{Viscosité intrinsèque} = \frac{\text{Log} \left( \frac{\text{Viscosité de la solution}}{\text{Viscosité du solvant}} \right)}{c} \quad (I)$$

dans laquelle c est la concentration en polyamide-acide en grammes par 100 ml de la solution, après avoir mesuré la viscosité d'une solution obtenue par dissolution dans un solvant déterminé du polyamide-acide séparé de la solution de polyamide-acide.

5 La solution de polyamide-acide résultante est visqueuse, la viscosité mesurée avec un viscosimètre type B à 30°C est généralement d'environ  $10 \text{ à } 10^8$  poises lorsque la concentration du polyamide-acide est de 5 à 30% en poids.

10 Selon l'invention, la solution de polyamide-acide obtenue par réaction du BPDA avec la diamine aromatique dans un solvant organique polaire, comme décrit ci-dessus, est ensuite mise sous forme d'une pellicule par un procédé de moulage par coulée pour produire une pellicule de polyimide.

15 L'étape de formation de la pellicule de polyimide à partir de la solution est de préférence effectuée par coulée de la solution de polyamide-acide sur un support en verre ou en acier inoxydable, etc., volatilisation d'une partie du solvant avec maintien de la température en général à environ 20 à 200°C et de préférence 80 à 150°C pour former une pellicule, et chauffage supplémentaire de la pellicule à environ 200 à 500°C pour que la 20 teneur en matière volatile dans la pellicule soit d'environ 10% ou moins.

25 Si la teneur en matière volatile telle que le solvant organique polaire résiduel dans la pellicule de polyimide obtenue dans l'étape de formation de la pellicule et l'eau formée par cyclisation dans la conversion du polyamide-acide en polyimide, etc. est supérieure à environ 10% en poids, on observe dans l'étape d'étirage après l'étape de formation de la pellicule le phénomène dit d'efflorescence par lequel la pellicule devient trouble. La 30 pellicule de polyimide ayant subi le phénomène d'efflorescence n'est pas préférée parce que ses propriétés mécaniques, telles que résistance à la traction ou allongement à la rupture, etc., sont dégradées.

35 La teneur en matière volatile des pellicules de polyimides selon l'invention est la valeur calculée par la formule suivante

$$\text{Teneur en matière volatile (\% en poids)} = \frac{P - P_s}{P} \times 100 \quad (\text{II})$$

dans laquelle  $P$  est le poids de la pellicule de polyimide avant séchage et  $P_s$  est le poids de la pellicule de polyimide après séchage à 350°C pendant 2 h.

5        La solution de polyamide-acide peut être appliquée par coulée de la solution directement dans l'étape de formation de pellicule de l'invention. Mais il est possible de couler la solution après avoir ajusté sa viscosité par dilution avec un solvant convenable ou par chauffage de la solution.

10       Dans cette étape de formation de la pellicule, le polyamide-acide est transformé en polyimide. Le taux de conversion en imide peut être mesuré au moyen de l'analyse en infrarouge décrite ci-dessus. Lorsque le taux de conversion en imide de la pellicule de polyimide utilisée dans l'invention est mesuré par 15       analyse en infrarouge, on trouve un taux de conversion de 50% en poids ou plus.

20       L'étape finale utilisée pour produire les pellicules de l'invention est une étape d'étirage pour produire la thermo-rétrécissabilité, qui consiste à étirer dans au moins une direction la pellicule de polyimide obtenue par l'étape de réaction du BPDA et de la diamine aromatique et l'étape de formation de la pellicule.

25       Le taux d'étirage dans cette étape d'étirage est d'environ 1,05 à 5. Dans l'étirage multiaxial, le taux d'étirage est ajusté de telle sorte qu'il soit dans chaque direction compris dans la gamme ci-dessus. Lorsque le taux d'étirage est inférieur à environ 1,05, il est impossible d'obtenir des propriétés de thermo-rétrécissement pour l'usage pratique. Lorsque le taux d'étirage est supérieur environ 5, la pellicule de polyimide est facilement rompue à l'étirage.

30       La température dans l'étape d'étirage de l'invention peut varier entre la température ambiante (environ 20-30°C) et le point de résistance zéro de la pellicule de polyimide, selon la teneur en matière volatile de la pellicule. Pour obtenir le même taux d'étirage, la température d'étirage est d'autant plus élevée

que la teneur en matière volatile est plus faible. En outre, la température d'étirage est d'autant plus faible que la teneur en matière volatile est plus grande (mais inférieure à environ 10% en poids). Dans l'usage pratique, on ajuste la température d'étirage 5 dans l'intervalle d'environ 100 à 500°C, et de préférence de 200 à 350°C. Les procédés d'étirage convenables que l'on peut utiliser comprennent : (a) un procédé comprenant l'étirage de la pellicule en utilisant la différence de vitesse de rotation de plusieurs cylindres métalliques chauffés tournants, (b) un procédé qui comprend 10 l'étirage sous pression par passage de la pellicule entre deux cylindres métalliques chauffés tournants, (c) un procédé qui comprend l'étirage de la pellicule en utilisant la différence entre la vitesse de dévidage et la vitesse d'enroulement au moyen de cylindres presseurs avant et après un ou plusieurs cylindres ou barreaux métalliques 15 chauffés et avec passage de la pellicule en contact avec ces cylindres ou barreaux métalliques, (d) un procédé qui comprend l'étirage de la pellicule en utilisant une élargisseur (machine d'étirage monoaxial en travers) disposée entre deux cylindres tournant à peu près à la même vitesse ou (e) un procédé qui comprend l'étirage de 20 la pellicule en utilisant la différence de vitesse entre un cylindre dérouleur et un cylindre enrouleur placés avant et après une élargisseur, simultanément avec l'étirage dans l'élargisseur (étirage biaxial).

La teneur en matière volatile dans la pellicule de 25 polyimide thermorétrécissable obtenue par cette étape d'étirage est au plus de 2% en poids environ.

Si l'on désire une pellicule ayant un taux de thermorétrécissement particulièrement élevé, on préfère utiliser le procédé 30 (a), (b) ou (c) pour l'étirage. Selon ces procédés, on peut facilement obtenir un taux d'étirage élevé, parce que la direction perpendiculaire à la direction d'étirage est libre et sans restriction, de sorte que l'on peut obtenir une pellicule de polyimide ayant un taux élevé de rétrécissement thermique.

Ainsi donc, les pellicules de polyimides thermorétrécissables résultantes se rétrécissent à la chaleur à une température 35 supérieure à la température d'étirage. Bien entendu, il est possible

également d'obtenir le rétrécissement thermique à une température inférieure à la température d'étirage. Il est cependant nécessaire de chauffer à une température supérieure à la température d'étirage si l'on souhaite récupérer totalement l'étirage (ou allongement).

5 Dans la pellicule de polyimide thermorétrécissable, le taux de rétrécissement thermique est d'autant plus élevé que le rapport d'étirage est plus élevé. Selon l'invention, on obtient des pellicules ayant un taux de rétrécissement thermique maximal d'environ 80%. Il est entendu qu'il existe la relation suivante entre le taux 10 d'étirage et le taux de rétrécissement thermique. Une pellicule ayant un taux d'étirage de 2 rétrécit à chaud jusqu'à un maximum d'environ 50%, une pellicule ayant un taux d'étirage de 3 jusqu'à un maximum d'environ 67%, une pellicule ayant un taux d'étirage de 4 jusqu'à un taux maximal d'environ 75%, et une pellicule ayant un taux d'étirage 15 de 5 jusqu'à un maximum d'environ 80%.

Le taux de rétrécissement thermique décrit ci-dessus est calculé de la manière suivante : on trace deux marques à un intervalle déterminé  $L$  dans la direction d'étirage sur la pellicule de polyimide thermorétrécissable, on chauffe la pellicule à la 20 température prescrite pour provoquer le rétrécissement thermique, on refroidit la pellicule à la température ambiante et on mesure l'intervalle  $L_0$  entre les marques. Le taux de rétrécissement thermique est donné par la formule suivante

$$\text{Taux de rétrécissement thermique (\%)} = \frac{L - L_0}{L} \times 100 \quad (\text{III})$$

25 L'épaisseur de la pellicule de polyimide thermorétrécissable selon l'invention est en général d'environ 5 à 250  $\mu$ , et de préférence de 10 à 100  $\mu$ . Cette épaisseur est destinée à l'utilisation de la pellicule en une seule couche et l'épaisseur dans l'utilisation de la pellicule en stratifié sera bien entendu supérieure 30 à la gamme décrite ci-dessus. En outre, la vitesse ou le taux de rétrécissement thermique des pellicules de polyimides thermorétrécissables dépend de leur épaisseur et de la température de l'opération de rétrécissement thermique. Dans les pellicules ayant une épaisseur comprise dans la gamme décrite ci-dessus, si la température dans

l'opération de rétrécissement thermique est supérieure à la température d'étirage thermique, les pellicules rétrécissent généralement à chaud jusqu'à ce qu'elles présentent le taux de rétrécissement thermique maximal en environ 10 min.

5 Selon l'invention, les pellicules de polyimides thermo-rétrécissables peuvent être facilement appliquées sur les objets à revêtir, parce qu'elles rétrécissent par chauffage en adhérant fortement sur les objets à revêtir, tels que fils de cuivre à section carrée, etc., lorsqu'on les enveloppe avec celles-ci et on chauffe à 10 la température prescrite. De plus, on peut les utiliser sans appliquer une couche adhésive de résine de silicium ou une couche mince de FEP comme couche d'adhésif pour les objets à revêtir, contrairement aux pellicules de polyimides de la technique antérieure, et la résine de polyimide elle-même présente à un degré suffisant son excellente 15 résistance thermique. En outre, on peut les utiliser largement, non seulement comme matériaux électriquement isolants, mais aussi comme matières thermiquement isolantes et anti-corrosives pour les canalisations, etc.

Selon l'invention, comme on utilise comme polyamide-acide formé par réaction du BPDA avec une diamine aromatique un polyamide-acide ayant une viscosité intrinsèque d'environ 0,5 ou plus, on peut obtenir des pellicules de polyimides ayant une résistance mécanique élevée, qui ne cassent pas, même si le taux d'étirage est relativement élevé.

25 En outre, le phénomène d'efforescence à l'étirage ne se produit pas dans les pellicules de polyimides parce que la teneur en matière volatile de la pellicule est d'environ 10% en poids ou moins.

En outre, on peut obtenir des pellicules de polyimides 30 thermorétrécissables ayant le taux de rétrécissement thermique souhaité sans rupture de la pellicule, parce que le taux d'étirage est compris dans une gamme spécifiée.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée. Sauf indication contraire, les 35 parties, pourcentages, rapports et analogues s'entendent en poids.

EXEMPLE 1

On fait réagir 1,176 g (4 moles) de 3,4,3',4'-BPDA et 800 g (4 moles) de 4,4'-diaminodiphénylether dans 14,5 kg de N-méthyl-2-pyrrolidone à 5-30°C pendant 5 h pour préparer une  
5 solution de polyamide-acide ayant une viscosité en solution (valeur à 30°C mesurée au viscosimètre type B) de 2.700 poises et une viscosité intrinsèque de 2,5.

On coule ensuite cette solution de polyamide-acide sur une courroie sans fin en acier inoxydable ayant une largeur de 10 400 mm et une longueur de 20 m et on sèche pendant 20 min dans une étuve à 150°C à une vitesse de 0,2 m/min pour former une pellicule ayant une teneur en matière volatile de 24% en poids. On sèche encore la pellicule pendant 15 min dans une étuve chauffée à 15 250-300°C pour obtenir une longue pellicule de polyimide ayant une épaisseur de 45/<sub>u</sub>, une teneur en matière volatile de 2,2% en poids et un taux de conversion en imide de 78%.

Ensuite, on introduit la longue pellicule de polyimide entre deux paires de rouleaux presseurs disposées, dans un four chauffant maintenu à 250°C, à un intervalle prescrit. La vitesse 20 des rouleaux presseurs du côté dévidage est réglée à 0,5 m/min et celle des rouleaux presseurs du côté enroulement est réglée à 1,0 m/min, de sorte que la pellicule est étirée dans la direction longitudinale à un taux d'étirage de 2 pour obtenir une longue pellicule thermorétrécissable ayant une épaisseur de 32/<sub>u</sub>.

25 Pour évaluer le taux de rétrécissement thermique de la pellicule de polyimide thermorétrécissable décrite ci-dessus, on découpe la pellicule dans la direction longitudinale pour produire un long ruban ayant une longueur de 200 mm (largeur de 20 mm) et on trace deux marques à un intervalle de 100 mm. On laisse 30 reposer cet échantillon de ruban dans une étuve à 300°C pendant 5 min, et on le retire ensuite de l'étuve et on le refroidit à la température ambiante. On mesure un intervalle entre les marques de 50 mm, ce qui indique que le taux de rétrécissement thermique est de 50% et que l'étirage (ou allongement) est totalement éliminé.

EXEMPLE 2

- On étire le même type de longue pellicule de polyimide produite à l'exemple 1 dans le même type de machine d'étirage qu'à l'exemple 1, dans les conditions suivantes : température 270°C, 5 vitesses des cylindres presseurs du côté dévidement 0,5 m/min, vitesses des cylindres presseurs du côté enroulement 2,0 m/min, à un taux d'étirage de 4 dans la direction longitudinale de la pellicule pour obtenir une pellicule de polyimide thermorétrécissable ayant une épaisseur de 20  $\mu$ .
- 10 Le taux de rétrécissement thermique maximal de cette pellicule de polyimide thermorétrécissable, mesuré de la même manière qu'à l'exemple 1, est de 75%, ce qui signifie que l'étirage est totalement éliminé.
- 15 A titre comparatif, on met en oeuvre les mêmes modes opératoires que décrits ci-dessus, sauf que la vitesse des cylindres presseurs du côté enroulement est de 3,0 m/min. Lorsque l'on tente de produire une pellicule de polyimide thermorétrécissable étirée six fois dans la direction longitudinale, la pellicule de polyimide casse et l'on ne peut pas obtenir une longue pellicule de polyimide 20 thermorétrécissable.

EXEMPLE 3

- On fait réagir 1,176 kg (4 moles) de 3,4,3',4'-BPDA et 792 g (4 moles) de 4,4'-diaminodiphénylethane dans 11,2 kg de N,N-diméthylformamide à 5-30°C pendant 5 h pour obtenir une solution 25 de polyamide-acide ayant une viscosité en solution (mesurée à 30°C dans un viscosimètre type B) de 5.600 poises et une viscosité intrinsèque de 1,8.

- On coule ensuite cette solution de polyamide-acide sur une courroie sans fin en acier inoxydable de la même manière qu'à 30 l'exemple 1 et on la sèche pendant 13 min dans une étuve à 135°C pour former une pellicule ayant une teneur en matière volatile de 18% en poids. On sèche encore la pellicule pendant 30 min dans une étuve à 250-350°C pour obtenir une longue pellicule de polyimide ayant une épaisseur de 42  $\mu$ , une teneur en matière volatile de 0,05% en poids et un taux de conversion en imide de 86%.

On introduit ensuite cette longue pellicule de polyimide dans une paire de cylindres métalliques ayant une largeur de 500 mm et un diamètre de 350 mm, maintenus à 300°C, pour l'étirer par pressage (étirage dans la direction longitudinale de la pellicule de polyimide), en obtenant ainsi une longue pellicule de polyimide thermorétrécissable ayant un taux d'étirage de 1,5 et une épaisseur de 30  $\mu$ .

5 Lorsque l'on mesure le taux de rétrécissement thermique maximal de cette longue pellicule de polyimide thermorétrécissable 10 de la même manière qu'à l'exemple 1, sauf que la température de chauffage est de 350°C, on trouve un taux de 33%, ce qui signifie que l'étirage est totalement éliminé.

#### EXEMPLE 4

15 On étire le même type de longue pellicule de polyimide que décrit à l'exemple 3 par chauffage à une température des cylindres de 250°C en utilisant le même type de machine d'étirage à un taux d'étirage de 1,2 dans la direction longitudinale, en obtenant une longue pellicule de polyimide thermorétrécissable ayant une épaisseur de 39  $\mu$ .

20 Lorsque l'on mesure le taux de rétrécissement thermique maximal de cette longue pellicule de polyimide thermorétrécissable de la même manière qu'à l'exemple 1, on trouve un taux de 16%, ce qui signifie que l'étirage est totalement éliminé.

25 Afin d'examiner l'adhérence de la pellicule de polyimide thermorétrécissable sur un objet à revêtir, on découpe cette pellicule dans la direction longitudinale à une largeur de 12,5 mm pour obtenir un ruban. Lorsque l'on enroule ce ruban sur un fil de cuivre à section carrée ayant une section de 7 mm de large et 1,5 mm d'épaisseur et une longueur de 300 mm en utilisant la méthode de 30 demi-enveloppement et on laisse reposer pendant 10 min dans une étuve à 300°C, la pellicule rétrécit thermiquement et adhère fortement sur le fil de cuivre à section carrée. Lorsque l'on plie à un angle de 90°, le fil de cuivre résultant portant une couche de revêtement, l'adhérence de la couche appliquée est bien maintenue 35 sans modification.

A titre comparatif, on obtient une pellicule de polyimide thermorétrécissable ayant une épaisseur de 40/ $\mu$  de la même manière que décrit ci-dessus, sauf que le taux d'étirage est de 1,02. On effectue avec cette pellicule le découpage, l'enroulement 5 et le séchage de la même manière que décrit ci-dessus pour obtenir un fil de cuivre à section carrée avec une couche de revêtement. Lorsque l'on plie ce fil de cuivre à un angle de 90°, la couche de revêtement se sépare partiellement et se détache du fil de cuivre.

#### EXEMPLE 5

10 On fait réagir 1,176 g (4 moles) de 2,3,3',4-BPDA, 640 g (3,2 moles) de 4,4'-diaminodiphénylethère et 86,4 g (0,8 mole) de m-phénylénediamine dans 10,8 kg de N,N-diméthylacétamide à 5-30°C pendant 5 h pour obtenir une solution de polyamide-acide ayant une viscosité en solution (valeur mesurée à 30°C dans un viscosimètre 15 type B) de 3.200 poises et une viscosité intrinsèque de 1,2.

On coule ensuite cette solution de polyamide-acide sur un tambour tournant en acier inoxydable de 400 mm de large et 2,2 m de diamètre et on sèche pendant 20 min à l'air chaud à 123°C pour former une pellicule ayant une teneur en matière volatile de 33% en 20 poids. On sèche encore la pellicule pendant 15 min dans une étuve chauffée à 200-250°C pour obtenir une longue pellicule de polyimide ayant une épaisseur de 58/ $\mu$ , une teneur en matière volatile de 8,2% en poids et un taux de conversion en imide de 67%.

Ensuite, on introduit cette longue pellicule de polyimide entre trois cylindres métalliques chauffés à 280°C, respectivement, et disposés en ordre. On ajuste les vitesses de rotation des cylindres pour avoir un rapport de 1:1,5:1,8, et on étire la pellicule à un taux d'étirage dans la direction longitudinale de 1,8 pour obtenir une longue pellicule de polyimide thermorétrécissable ayant une épaisseur de 42/ $\mu$ .

Lorsque l'on mesure le taux de rétrécissement thermique maximal de cette pellicule de polyimide thermorétrécissable de la même manière qu'à l'exemple 1, sauf que la durée dans l'étuve est de 10 min, le taux est de 44%, ce qui signifie que l'étirage est 35 totalement éliminé.

En outre, lorsque l'on mesure les propriétés mécaniques de cette pellicule de polyimide thermorétrécissable selon la norme ASTM D882-64T, la résistance à la rupture dans la direction longitudinale est de  $48 \text{ kg/cm}^2$  et l'allongement à la rupture de 30%.

5 A titre comparatif, on forme de la même manière à partir de la solution de polyamide-acide décrite ci-dessus une pellicule ayant une teneur en matière volatile de 33% en poids. On sèche cette pellicule pendant 5 min dans une étuve chauffée à 200-250°C pour obtenir une longue pellicule de polyimide ayant une épaisseur de 60  $\mu$  et une teneur en matière volatile de 15% en poids. On étire 10 cette pellicule de polyimide de la même manière que décrite ci-dessus pour obtenir une longue pellicule de polyimide thermorétrécissable ayant une épaisseur de 41  $\mu$ .

15 Dans cette pellicule de polyimide thermorétrécissable contenant une grande quantité de matière volatile, l'efflorescence se produit dans la pellicule. En outre, bien que le taux d'étirage à chaud soit de 44%, ce qui est semblable à la valeur selon l'invention, la résistance à la rupture dans la direction longitudinale est de  $13 \text{ kg/cm}^2$  et l'allongement à la rupture de 8%, valeurs 20 qui sont nettement inférieures à celles de la pellicule selon l'invention.

#### EXEMPLE 6

On fait réagir 1,176 g (4 moles) de 3,4,3',4'-BPDA et 25 800 g (4 moles) de 4,4'-diaminodiphénylether dans 17,8 kg de N-méthyl-2-pyrrolidone à 5-30°C pendant 6 h pour obtenir une solution de polyamide-acide ayant une viscosité en solution (valeur mesurée à 30°C dans un viscosimètre type B) de 15.200 poises et une viscosité intrinsèque de 3,5.

30 Après avoir chauffé cette solution de polyamide-acide à 45°C pour ajuster sa viscosité, on fait couler la pellicule sur le même type de courroie sans fin que décrit dans l'exemple 1 et on sèche pendant 20 min dans une étuve à 150°C pour former une pellicule ayant une teneur en matière volatile de 27% en poids. On sèche encore la pellicule pendant 15 min dans une étuve à 250-35 300°C pour obtenir une longue pellicule de polyimide ayant une

épaisseur de 51/<sub>u</sub>, une teneur en matière volatile de 5,4% en poids et un taux de conversion en imide de 74%.

Ensuite, on étire cette longue pellicule de polyimide en utilisant la machine d'étirage du type décrit dans l'exemple 1 5 dans les conditions suivantes : température 250°C, vitesse des cylindres presseurs du côté dévidement 0,5 m/min et vitesse des cylindres presseurs du côté enroulement 1,5 m/min, à un taux d'étirage de 3 dans la direction longitudinale, en obtenant une longue pellicule de polyimide thermorétrécissable ayant une épaisseur de 10 26/<sub>u</sub>.

Lorsque l'on mesure le taux de rétrécissement thermique maximal de cette pellicule de polyimide thermorétrécissable de la même manière qu'à l'exemple 1, on trouve un taux de 67%, ce qui signifie que l'étirage est totalement éliminé.

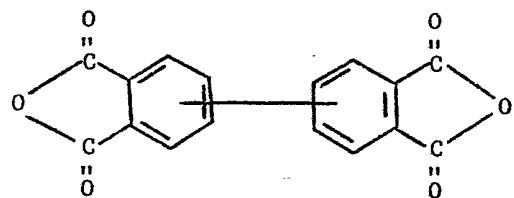
15 En outre, lorsque l'on évalue l'adhérence de cette pellicule sur l'objet à revêtir de la même manière qu'à l'exemple 4, la pellicule adhère fortement sur le fil de cuivre à section carrée et l'adhérence de la couche de revêtement ne se modifie pas, même si l'on plie à un angle de 90° le fil de cuivre résultant muni de 20 la couche de revêtement.

Il est entendu que l'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation préférés décrits ci-dessus à titre d'illustration et que l'homme de l'art pourra y apporter des modifications sans sortir du cadre de l'invention.

## R E V E N D I C A T I O N S

1. Pellicule de polyimide thermorétrécissable, caractérisée en ce qu'elle comprend une pellicule de polyimide préparée par conversion en polyimide d'au moins environ 50% en poids du polyamide-acide obtenu par réaction d'un dianhydride d'acide diphényle-tétracarboxylique représenté par la formule générale

10



avec une diamine aromatique, et étirée dans au moins une direction pour donner la propriété de thermorétrécissement.

2. Pellicule de polyimide thermorétrécissable selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit dianhydride d'acide diphényle-tétracarboxylique est le dianhydride d'acide 3,4,3',4'-diphényle-tétracarboxylique, le dianhydride d'acide 2,3,3',4'-diphényle-tétracarboxylique ou le dianhydride d'acide 2,3,2',3'-diphényle-tétracarboxylique et ladite diamine aromatique est la m-phénylènediamine, la p-phénylènediamine, le 4,4'-diaminodiphényl-méthane, le 4,4'-diaminodiphényléther, le 4,4'-diaminodiphényl-propane, le 4,4'-diaminodiphénylsulfure, la 4,4'-diaminodiphényl-sulfone, la 3,3'-diaminodiphénylsulfone, le 1,5-diaminonaphthalène, le 2,6-diaminonaphthalène ou le 3,4'-diaminobenzanilide.
- 25 3. Pellicule de polyimide thermorétrécissable selon la revendication 2, caractérisée en ce que ledit dianhydride d'acide diphényle-tétracarboxylique est le dianhydride d'acide 3,4,3',4'-diphényle-tétracarboxylique et ladite diamine aromatique est le 4,4'-diaminodiphényléther.
- 30 4. Pellicule de polyimide thermorétrécissable selon la revendication 1, caractérisée en ce que ladite pellicule de polyimide

est étirée dans au moins une direction dans un rapport d'étirage d'environ 1,05 à 5.

5. Pellicule de polyimide thermorétrécissable selon la revendication 4, caractérisée en ce que ladite pellicule de polyimide est étirée biaxialement avec un taux d'étirage d'environ 1,05 à 5.

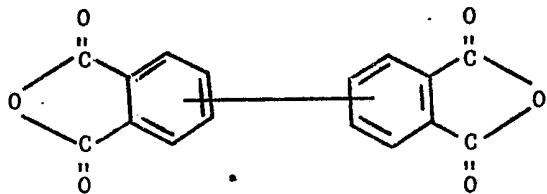
6. Pellicule de polyimide thermorétrécissable selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'une solution dudit polyamide-acide a une viscosité intrinsèque d'environ 0,5 ou plus.

7. Pellicule de polyimide thermorétrécissable selon la revendication 1, caractérisée en ce que ladite pellicule de polyimide a une teneur en matière volatile d'environ 10% en poids ou moins.

8. Procédé pour la production d'une pellicule de polyimide thermorétrécissable, caractérisé en ce que l'on forme une pellicule par

15 moulage par coulée d'une solution de polyamide-acide ayant une viscosité intrinsèque d'environ 0,5 ou plus, obtenue par réaction d'un dianhydride d'acide diphényle-tétracarboxylique représenté par la formule générale

20



avec une diamine aromatique dans un solvant polaire organique, 25 séchage de ladite pellicule jusqu'à ce que la teneur en matière volatile soit d'environ 10% en poids ou moins pour donner une pellicule de polyimide dans laquelle au moins environ 50% en poids du polyamide-acide sont transformés en polyimide, et ensuite étirage de la pellicule de polyimide dans au moins une direction à un taux 30 d'étirage d'environ 1,05 à 5 pour produire la propriété de thermorétrécissement.

9. Procédé pour la production d'une pellicule de polyimide thermorétrécissable selon la revendication 8, caractérisé en ce

que ledit dianhydride d'acide diphényle-tétracarboxylique est le dianhydride d'acide 3,4,3',4'-diphényle-tétracarboxylique, le dianhydride d'acide 2,3,3',4'-diphényle-tétracarboxylique ou le dianhydride d'acide 2,3,2',3'-diphényle-tétracarboxylique et ladite diamine aromatique est la m-phénylènediamine, la p-phénylènediamine, le 4,4'-diaminodiphénylméthane, le 4,4'-diaminodiphényléther, le 4,4'-diaminodiphénylpropane, le 4,4'-diaminodiphénylsulfure, la 4,4'-diaminodiphénylsulfone, la 3,3'-diaminodiphénylsulfone, le 1,5-diaminonaphthalène, le 2,6-diaminonaphthalène ou le 3,4'-diaminobenzanilide.

10. Procédé pour la production d'une pellicule de polyimide thermorétrécissable selon la revendication 9, caractérisé en ce que ledit dianhydride d'acide diphényle-tétracarboxylique est le dianhydride d'acide 3,4,3',4'-diphényle-tétracarboxylique et ladite diamine aromatique est la 4,4'-diaminodiphényléther.

15. Procédé pour la production d'une pellicule de polyimide thermorétrécissable selon la revendication 8, caractérisé en ce que ladite pellicule de polyimide est étirée dans au moins une direction dans un rapport d'étirage d'environ 1,05 à 5.

20. 12. Procédé pour la production d'une pellicule de polyimide thermorétrécissable selon la revendication 8, caractérisé en ce que ladite pellicule de polyimide est étirée biaxialement avec un taux d'étirage d'environ 1,05 à 5.

25. 13. Procédé pour la production d'une pellicule de polyimide thermorétrécissable selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'une solution dudit polyamide-acide a une viscosité intrinsèque d'environ 0,5 ou plus.

30. 14. Procédé pour la production d'une pellicule de polyimide thermorétrécissable selon la revendication 8, caractérisé en ce que ladite pellicule de polyimide a une teneur en matière volatile d'environ 10% en poids ou moins.